

**Oxidationsbeständige Metallfolie****Publication number:** DE19834552**Publication date:** 2000-02-03**Inventor:** KOLB-TELIEPS ANGELIKA (DE); HOJDA RALF (DE);  
HEUBNER ULRICH (DE)**Applicant:** KRUPP VDM GMBH (DE)**Classification:****- international:** C21D8/02; C22C38/00; C22C38/02; C22C38/06;  
C22C38/28; B21B1/38; B21B3/00; B21B3/02;  
C21D8/02; C22C38/00; C22C38/02; C22C38/06;  
C22C38/28; B21B1/00; B21B3/00; B21B3/02; (IPC1-7);  
C22C38/28; B21B3/00; C22C38/06; C22C38/18**- European:** C21D8/02A; C22C38/00C; C22C38/02; C22C38/06;  
C22C38/28**Application number:** DE19981034552 19980731**Priority number(s):** DE19981034552 19980731**Also published as:**

WO0008223 (A1)

**Report a data error here****Abstract of DE19834552**

The invention relates to a method for producing a metal foil consisting of an iron-chromium-aluminium alloy and presenting high oxidation-resistance at elevated temperatures, which foil is produced by hot-dip aluminizing an iron-chromium support strip using an aluminium-silicon alloy. The foil has the following composition, in % by weight: between 18 and 25 % Cr, between 4 and 10 % Al, between 0.03 and 0.08 % Y, a maximum of 0.01 % Ti, between 0.01 and 0.05 % Zr, between 0.01 and 0.05 % Hf and between 0.5 and 1.5 % Si, the remainder being made up of iron and process-related impurities. The total aluminium content of the coated metal foil is at least 7 % near the surface and decreases towards the centre without falling below 3 %. The compound is rolled and during rolling is subjected to process annealing at approximately 800 DEG C as a result of which the volume change caused by final annealing carried out after rolling is reduced to  $\leq 0.5$  %.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 34 552 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 22 C 38/28**  
C 22 C 38/18  
C 22 C 38/06  
B 21 B 3/00

⑳ Aktenzeichen: 198 34 552.6  
㉑ Anmeldetag: 31. 7. 1998  
㉒ Offenlegungstag: 3. 2. 2000

**DE 198 34 552 A 1**

⑦ Anmelder:  
Krupp VDM GmbH, 58791 Werdohl, DE

⑦ Erfinder:  
Kolb-Tellieps, Angelika, Dr., 58509 Lüdenscheid, DE;  
Hojda, Ralf, 58762 Altena, DE; Heubner, Ulrich, Dr.,  
58791 Werdohl, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤ Oxidationsbeständige Metallfolie

⑦ Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Chrom-Aluminium-Metallfolie mit hoher Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit, die durch Feueraluminieren eines Eisen-Chrom-Trägerbandes mit einer Aluminium-Silizium-Legierung erzeugt wird, wobei die Folie folgende Zusammensetzung in Masse-% aufweist:

18-25% Cr

4-10% Al

0,03-0,08% Y

max. 0,01% Ti

0,01-0,05% Zr

0,01-0,05% Hf

0,5-1,5% Si

Rest Eisen und verfahrensbedingte Verunreinigungen, wobei der Gesamtaluminiumgehalt der beschichteten Metallfolie in Oberflächennähe bei mindestens 7% liegt und zum Inneren hin nicht unter 3% abfällt, wobei der Verbund gewalzt und während des Walzens einer Zwischenglühung bei etwa 800°C unterzogen wird, durch die die Volumenänderung einer sich in den Walzvorgang anschließenden Schlußglühung auf  $\leq 0,5\%$  reduziert wird.

**DE 198 34 552 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Chrom-Aluminium-Metallfolie mit hoher Hochtemperatur-oxidationsbeständigkeit.

Die US-A 4,414,023 beschreibt einen Stahl mit 8,0-25,0% Cr, 3,0-8,0% Al, 0,002-0,06% Se, max. 4,0% Si, 0,06-1,0% Mn, 0,035-0,07% Ti, 0,035-0,07% Zr, einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen.

Der EP-A 0 387 670 ist eine Legierung mit 20-25% Cr, 5-8% Al, max. 0,01% P, max. 0,01% Mg, max. 0,5% Mn, max. 0,005% S. Rest Fe, einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen zu entnehmen, bei welcher ggf. noch weitere Legierungselemente, wie 0,03% Y, 0,004% N, 0,02-0,04% C, 0,035-0,07% Ti, 0,035-0,07% Zr und 0,035-0,14% Hf zugegeben werden.

Bei den genannten Dokumenten geht man jedoch aus von traditionellen Herstellungsverfahren, nämlich dem konventionellen Gießen der Legierung und dem anschließenden Warm- und Kaltverformen. Hier muß der Nachteil in Kauf genommen werden, daß Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen durch konventionelle Walz- und Glühprozesse schwer herstellbar sind und daß dieser Nachteil bei einer Erhöhung des Aluminiumgehaltes immer stärker zum Tragen kommt. Bei Aluminiumgehalten von mehr als 6% werden die mit diesen Prozessen verbundenen Probleme sogar so groß, daß ein Verarbeiten dieser Legierung im großtechnischen Maßstab praktisch nicht mehr möglich ist, so daß derart hochaluminiumhaltige Legierungen im Markt bisher gar nicht angeboten werden. Höhere Aluminiumanteile sind aber bei diesem Herstellungsverfahren unabdingbar, um die Oxidationsbeständigkeit noch weiter zu verbessern oder aber um den elektrischen Widerstand zu erhöhen, wie es für bestimmte Anwendungen erforderlich ist.

Zur Beseitigung dieser Nachteile gibt die US-A 5,336,139 ein Verfahren an, bei welchem Folien aus Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen dadurch hergestellt werden, daß ein geeigneter Eisen-Chrom-Stahl durch Walzplattieren mit Aluminium oder Aluminium-Legierungen beidseitig beschichtet wird. Dieser Verbund wird ausschließlich kaltgewalzt und schließlich so diffusionsgeglüht, daß ein homogenes Gefüge entsteht. Das Kernmaterial kann aus dem Edelstahl AISI 434, gegebenenfalls mit Zusätzen von Ce und La, bestehen.

Die EP-B 0 204 423 beschreibt einen anderen Weg zur Herstellung von mehrschichtigen Metallfolien, und zwar den des Feualuminierens. Diese Druckschrift geht aber von einer Eisen-Chrom-Legierung ohne reaktive Zusätze aus. Nun hat es sich, wie im späteren Beispiel 2 beschrieben, gezeigt, daß derartige Werkstoffe für die Anwendung als Katalysatoren unzureichend sind, weil sie nicht ausreichend oxidationsbeständig sind. Für den Einsatz als Katalysator sind Zusätze reaktiver Elemente unbedingt erforderlich. Desweiteren beschreibt die genannte Druckschrift, daß Aluminiumlegierungen, die Silizium enthalten, keine zufriedenstellenden Ergebnisse für die Praxis ergeben haben.

Durch die EP-B 0 516 097 ist eine zunderbeständige Fe-Cr-Al-Legierung mit Zusätzen von La, Y und Hf bekannt geworden, die auf dem Wege des Beschichtens, insbesondere des Walzplattierens hergestellt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Eisen-Chrom-Aluminium-Werkstoff zur Verfügung zu stellen, der bis zu 1100°C eine gegenüber den konventionellen Materialien verbesserte Oxidationsbeständigkeit aufweist, um insbesondere den Anforderungen an den Umweltschutz Rechnung zu tragen. Der Werkstoff soll bei Bedarf so variiert werden können, daß der elektrische Widerstand steigt, was für das Vorheizen, insbesondere von Katalysatoren in der Kaltstartphase, notwendig ist, beispielsweise bei bestimmten Typen des dem eigentlichen Hauptkatalysator vorgeschalteten Vorkatalysators. Der Werkstoff soll zudem kostengünstig produziert werden können. Für spezifische Anwendungen sollen sich die Abmessungen eines aus diesem Werkstoff hergestellten Bleches an Enddicke auch bei Glühungen bis zu etwa 1150°C nur geringfügig ändern.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Infolge der Zwischenglühung sind Änderungen der Abmessung eines aus diesem Werkstoff hergestellten Bleches an Enddicke auch bei Schlußglühungen bis zu etwa 1150°C unterhalb von 0,5% realisierbar.

Wird der Verbund zwischengeglüht, so sind Temperatur und Haltezeit so zu wählen, daß einerseits das Walzen an Enddicke problemlos möglich ist, d. h. die Entstehung intermetallischer Phasen ist, soweit möglich, zu unterdrücken. Andererseits kann eine solche Zwischenglühung genutzt werden, um einen Teil des Aluminiums in das Trägerband diffundieren zu lassen. Daraus ergibt sich überraschenderweise der Vorteil, daß die Volumenänderung bei der Wärmebehandlung an Enddicke wesentlich reduziert werden kann.

Die erfindungsgemäße Metallfolie kann gewonnen werden beispielsweise auf dem Wege des Blockgießens, noch kostengünstiger jedoch durch Strangguß, sowie anschließende Warm- und Kaltverformung hergestellt werden. Bei einer Dicke zwischen 0,5 und 2 mm wird dieses Band je Seite mit einer Auflage beschichtet, welche aus Aluminium mit 8-13% Silizium besteht. Die Beschichtung wird über den Weg des Feualuminierens aufgebracht. Der so hergestellte Verbund wird vorzugsweise mit mindestens einer Zwischenglühung zu Folie kaltgewalzt und beinhaltet dann noch die mechanischen Voraussetzungen für die weiteren Verarbeitungsschritte, wie beispielsweise das Wellen, welches bei der Katalysatorherstellung erforderlich ist.

Eine abschließende Wärmebehandlung erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen zwischen 700 und 1200°C, wobei eine in Bezug auf möglichst wirtschaftliche Fertigung sinnvolle Weiterbildung darin besteht, daß die Wärmebehandlung in Form der an sich bekannten Diffusionsglühung nach der endgültigen Formgebung der aus der Metallverbundfolie hergestellten Endprodukte und "in situ", also etwa nach der Fertigstellung der Katalysatoreinrichtungen erfolgt, bzw. erst am fertig hergestellten Katalysator-Trägerkörper. Für bestimmte andere Anwendungen, z. B. für den Einsatz als Heizelement, wird die Diffusionsglühung unmittelbar an der Folie vorgenommen. Überraschenderweise führt dies zu einer deutlichen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, insbesondere für Hochtemperatureinsatzfälle. Besonders wichtig ist es, die Art der reaktiven Zusätze auszuwählen. Wie bereits beschrieben, kommt es einerseits auf die Art der Zusätze an, und andererseits auch auf deren Obergrenzen. So sollen 0,08 Masse-% Y auf keinen Fall überschritten werden. Wesentlich sind auch die Siliziumzusätze in der Beschichtung, weil sie das Diffusionsverhalten in der gewünschten Weise vorteilhaft beeinflussen.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die oben beschriebenen Eisen-Chrom-Alumi-

nium-Legierungen mit Hilfe der Beschichtung noch weiter mit Aluminium und Silizium aufzulegieren, um somit ihre Oxidationsbeständigkeit und ihren elektrischen Widerstand zu erhöhen. Dies ist auch möglich, wenn von einem Trägerband ausgegangen wird, welches schon bis zu 6% Aluminium enthält und dann nur noch eine dünnere Beschichtung erfordert.

Der Erfindungsgegenstand wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert, wobei die Beispiele 1 und 2 lediglich Vergleichsbeispiele zum Erfindungsgegenstand darstellen.

#### Beispiel 1

Erschmolzen und auf konventionellem Wege durch Walzen und Glühen verarbeitet wurde folgende Legierung in Masse %:

20,45% Cr  
0,20% Si  
0,05% Hf  
0,02% Zr  
<0,01% Ti  
5,55% Al  
0,06% Y.

Ihr Oxidationsverhalten wurde nach einer Auslagerung bei 1100°C untersucht und mit dem einer Legierung mit Zusätzen von Seltenen Erden verglichen, wobei eine um 20% geringere Massenänderung bei dem Material mit Zusätzen von Y und Hf gefunden wurde.

Vergleicht man nun damit eine Legierung, welche zwar Y, aber auch Ti und keine Zusätze von Hf enthält, so ändert sich deren Masse ebenfalls um mehr als 10% mehr als die Legierung mit Zusätzen von Seltenen Erden.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß sich die als Beispiel 1 aufgeführte Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Oxidationsbeständigkeit, wie sie für Anwendungen im Katalysator- und Heizleiterbereich notwendig ist, deutlich positiv von den übrigen, gängigeren Legierungen abhebt.

#### Beispiel 2

Ein Trägerwerkstoff mit der Zusammensetzung in Masse%:

15,91% Cr  
<0,01% Y  
<0,01% Zr  
<0,01% Hf

Rest Eisen und verfahrensbedingte Verunreinigungen wurde auf dem Wege des Feueraluminierens mit

3,8% Al und 0,4% Si

hergestellt, durch Walzen zu einer Folie verformt und anschließend diffusionsgeglüht. Nach 400-stündiger Auslagerung bei 1100°C nahm der Trägerwerkstoff an Masse 10 mal soviel zu wie eine Vergleichslegierung mit Zusätzen von SE, seine Länge änderte sich etwa um den Faktor 2 stärker.

#### Beispiel 3

Die erfindungsgemäße Legierung wurde auf dem Wege des Feueraluminierens hergestellt und besitzt folgende chemische Zusammensetzung (in Masse%):

18,35% Cr  
0,59% Si  
5,4% Al  
0,03% Zr  
0,04% Y  
0,05% Hf

Rest Eisen mit verfahrensbedingten Verunreinigungen.

Sie wurde bei 1100°C diffusionsgeglüht und zeigte danach über die Banddicke die folgende Aluminiumverteilung:

Auf der Oberfläche wurden 10 Masse-% Aluminium bestimmt, 5 µm unter den Oberflächen etwa 5% und im Bandinneren 3,5%.

Diese wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Oxidationsbeständigkeit aus. Die Massenänderung bei 1100°C ist um 25% geringer als bei einer Vergleichslegierung, die auf dem konventionellen Wege hergestellt wurde, beispielsweise wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde. Als weiterer Vorteil kommt hinzu, daß die Herstellungskosten auf dem Wege des Feueraluminierens nur bei etwa 75% der Kosten der konventionellen Legierungen liegen.

## Beispiel 4

Aus dem gemäß Beispiel 3 erzeugten Band wurde bei einer Dicke von 0,11 mm ein Streifen herausgeschnitten. Einzelne Stücke wurden bei Temperaturen, die untenstehender Tabelle zu entnehmen sind, geglüht und dann an die Enddicke von 50 µm gewalzt. Während der sich anschließenden Schlußglühung bei 1100°C änderten sich Länge und Breite um weniger als 0,5%.

Temperatur der Zwischenglühung/°C	Änderung von Länge bzw. Breite/%
800	0,3
900	0,2
1000	0,2

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Eisen-Chrom-Aluminium-Metallfolie mit hoher Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit, die durch Feueraluminieren eines Eisen-Chrom-Trägerbandes mit einer Aluminium-Silizium-Legierung erzeugt wird, wobei die Folie folgende Zusammensetzung in Masse% aufweist:

18-25%Cr  
4-10%Al  
0,03-0,08% Y  
max. 0,01% Ti  
0,01-0,05% Zr  
0,01-0,05% Hf  
0,5-1,5% Si

Rest Eisen und verfahrensbedingte Verunreinigungen, wobei der Gesamtaluminiumgehalt der beschichteten Metallfolie in Oberflächennähe bei mindestens 7% liegt und zum Inneren hin nicht unter 3% abfällt, wobei der Verbund gewalzt und während des Walzens einer Zwischenglühung bei etwa 800°C unterzogen wird, durch die die Volumenänderung einer sich an den Walzvorgang anschließenden Schlußglühung auf  $\leq 0,5\%$  reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Walzens eine Zwischenglühung bei 400°C bis 600°C durchgeführt wird, welche die Volumenänderung bei der Schlußglühung auf unter 0,5% reduziert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gesamtaluminiumgehalt in Oberflächennähe bei mindestens 10% eingestellt wird, der zum Inneren hin nicht unter 5% abfällt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an den Walzvorgang zunächst ein Formkörper hergestellt und dieser anschließend einer Diffusionsglühung unterzogen wird.

5. Folie, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die einen elektrischen Widerstand von mehr als 1,5  $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$  aufweist.

6. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten Metallfolie als Heizleiterwiderstand.

7. Verwendung einer nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten Metallfolie als Träger für Abgaskatalysatoren.